

Приведенные исследования показывают, что джаркениит представляет собой природную кубическую полиморфную модификацию диселенида двухвалентного железа. Ромбическая его модификация известна под названием ферроселит (Минералы, 1960). Полиморфная пара джаркениит—ферроселит изоструктурна паре пирит—марказит, ставшей уже классическим примером полиморфизма. Таким образом, находка джаркениита завершила группу природных кубических и ромбических диселенидов Ni, Co и Fe, которая теперь представляется в следующем виде: пенрозеит—кулерудит (NiSe₂), трогталит—хастит (CoSe₂), джаркениит—ферроселит (FeSe₂).

Образование джаркениита и других диселенидов на Сулуचेкинском месторождении связано с процессом окисления восстановительных сероводородных растворов, содержащих гидроселенид-ион, при их проникновении в лимонитизированные породы.

Образец минерала сдан на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана Российской академии наук.

Список литературы

- Минералы. Справочник. М.: Изд. АН СССР. Т. 1, 1960. 551 с.
Расулова С. Д., Яшунский Ю. В. Роль эпигенетической пиритизации в формировании уранового оруденения на инфильтрационных месторождениях // Литология и полезн. ископаемые. 1988. № 6. С. 101—112.
Bither T. A., Bouchard R. J., Cloud W. H. et al. Transition metal pyrite deichalcogenides // Inorganic Chemistry. 1968. Vol. 7. N 11. P. 2208—2220.
Johan Z., Picot P., Pierrot R., Kvacsek M. La Krutaite, CuSe₂, un nouveau mineral de groupe de la pyrite // Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1972. Vol. 95. N 4. P. 475—480.

Поступила в редакцию
27 сентября 1994 г.

УДК 549.755.31

© ЗВМО, № 1, 1995 г.
Proc.RMS, N 1, 1995

С. Н. БРИТВИН, д. члены Я. А. ПАХОМОВСКИЙ, А. Н. БОГДАНОВА,
А. П. ХОМЯКОВ, Н. И. КРАШОВА

РИМКРОЛЬГИТ (Mg,Mn)₅(Ba,Sr,Ca)(PO₄)₄ · 8H₂O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ КОВДОРСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

S. N. BRITVIN, Ya. A. PAKHOMOVSKY, A. N. BOGDANOVA, A. P. KHOMIAKOV,
N. I. KRASHOVA. RIMKOROLGITE (Mg,Mn₅(Ba,Sr,Ca)(PO₄)₄ · 8H₂O — THE NEW
MINERAL FROM KOVDOR IRON DEPOSIT (KOLA PENINSULA)

Новый фосфат магния и бария был впервые обнаружен летом 1986 г. в жильных телах доломитовых карбонатитов в центральной части карьера Ковдорского железорудного месторождения. Исследование собранного материала показало, что во всех образцах присутствуют две полиморфные модификации одного соединения. Эти минералы образуют тонкие синтаксические прорастания, что затруднило получение корректных данных по каждому из них.

¹ Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 15 мая 1990 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 сентября 1990 г.



Рис. 1. Друзовидные агрегаты кристаллов римкорольгита.
РЭМ фото. Увел. 250.

Fig. 1. Druse-shaped aggregates of rimkorolgit crystals.

В 1989 г. в тех же карбонатах был собран материал, представленный лишь одной (ромбической) полиморфной модификацией. Таким образом, появилась возможность полностью изучить минерал с ромбической структурой. Минералу дано название римкорольгит (rimkorolgit) в память о минералогe Ольге Михайловне Римской-Корсаковой (1914—1987), многие годы своей жизни посвятившей изучению карбонатитовых комплексов Кольского полуострова.

Римкорольгит обнаружен в мощных жильных телах доломитовых карбонатитов, секущих якупирангиты (восточный участок карьера) и форстерито-магнетитовые руды (центральный участок), в пустотах сантиметрового размера, приуроченных к осевым частям жил. В ассоциации с минералом отмечаются поздний доломит, коллинсит, карбонат-фторопатит, стронциовитлоцит $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$, пирит и бобьерит. Можно выделить два морфологических типа (две генерации?) бобьерита. Бобьерит I образует псевдоморфозы по таблитчатым кристаллам неизвестного минерала с ромбической морфологией, которые близки по габитусу к кристаллам ньюберита $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Дэна и др., 1954). Бобьерит второго типа (бобьерит II) образует сростки клиновидных кристаллов с характерной для этого минерала моноклинной морфологией (Дэна и др., 1954). Между обособлениями бобьерита I и бобьерита II наблюдаются четкие морфологические границы, причем бобьерит II является более поздним по времени образования.

Римкорольгит образует псевдоморфозы по бобьериту I, сложенные параллельно-волокнистым агрегатом индивидов, удлинённых по $[010]$. Кроме псевдоморфоз по бобьериту распространены и обособления римкорольгита в виде друзовидных корочек, состоящих из кристаллов размерами до $0.02 \times 0.03 \times 0.07$ мм (рис. 1). Кристаллы римкорольгита имеют псевдогексагонально-призматический габитус и образованы комбинацией форм $\{001\}$, $\{010\}$ и $\{101\}$ с удлинением по $[010]$ (в рентгеновской установке). Гранный угол $\{001\} \wedge \{101\} = 125.2(5)^\circ$ (по измерениям в иммерсионных препаратах).

Цвет римкорольгита варьирует от желто-коричневого до бледно-розового. Черта белая. Блеск на гранях кристаллов стеклянный, у псевдоморфоз по бобьериту псевдоблеск шелковистый. Прозрачный до просвечивающего. Минерал не люминесцирует в УФ-свете. Твердость по шкале Мооса 3. Спайность

Результаты расчета дебаеграмм римкорольгита
Calculated debayegram of rimkorolgitе

<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
100	10.51	10.507	101	13	2.542	2.542	420
20	9.17	9.156	002			2.541	501
6	8.33	8.335	010	15	2.517	2.518	421
21	5.51	5.512	103	12	2.471	2.471	502
9	5.25	5.254	202	5	2.454	2.456	232
5	5.08	5.083	210	5	2.414	2.452	510
17	4.90	4.898	211	5	2.414	2.413	405
18	4.58	4.578	004	10	2.380	2.381	316
10	4.01	4.013	014	17	2.368	2.369	512
24	3.905	3.906	213	19	2.326	2.326	503
32	3.874	3.875	302	7	2.300	2.299	217
		3.874	121	7	2.259	2.258	226
15	3.831	3.830	114	20	2.238	2.238	332
18	3.805	3.805	310	20	2.177	2.177	504
34	3.520	3.522	105	20	2.177	2.175	333
15	3.401	3.402	214			2.156	118
15	3.325	3.324	123	10	2.156	2.156	208
8	3.229	3.229	313			2.156	317
78	3.081	3.082	024	30	2.089		
41	3.054	3.052	006	8	2.028		
		2.972	215	7	2.007		
44	2.969	2.969	106	17	1.964		
17	2.926	2.926	314	12	1.937		
		2.839	403	11	1.888		
34	2.839	2.838	322	12	1.821		
8	2.797	2.797	116	12	1.790		
8	2.756	2.756	206	15	1.755		
		2.688	413	6	1.718		
23	2.686	2.686	131	10	1.675		
5	2.617	2.617	216	4	1.650		
		2.566	500	13	1.590		
5	2.563	2.563	107	10	1.525		

Примечание. Условия съемки: дифрактометр, $CuK\alpha$ -излучение (графитовый монохроматор).

совершенная по {001}. Хрупкий. Плотность, определенная по всплыванию кристаллов в растворах бромоформ—ксилол, 2.67 (2) г/см³. Плотность, вычисленная для идеализированной формулы (Mg,Mn)₅(Ba,Sr,Ca)(PO₄)₄ · 8H₂O при Mg : Mn : Ba : Sr : Ca = 484 : 16 : 86 : 13 : 1, равна 2.647 г/см³.

В иммерсионных препаратах римкорольгит бесцветный, в толстых сечениях бледно-розовый, без плеохроизма. Двусный, положительный, $2V_{изм} = 23 \pm 5^\circ$, $n_p = 1.552$ (2), $n_m = 1.552$ (2), $n_g = 1.558$ (2) для $\lambda = 589$ нм. Оптическая ориентировка: $N_p = [001]$, $N_m = [100]$, $N_g = [010]$. С использованием коэффициентов Дж. Мандарино (1979) сходимость по формуле Гладстоуна—Дэйла составляет 0.007, что свидетельствует о прекрасном соответствии плотности и оптических свойств химическому составу минерала.

Монокристалльными рентгеновскими исследованиями (метод вращения) определена ромбическая симметрия римкорольгита, возможные пространственные группы $Pc2m = D_{2d}^5$, $Pc2_1 = C_{2v}^2$ или $Pc2m = C_{2v}^4$ с параметрами $a_0 = 12.8$, $b_0 = 8.35$, $c_0 = 18.4$ Å. Индексированные рентгенограммы порошка с этими параметрами элементарной ячейки (см. таблицу) и последующее уточнение МНК в рамках пространственной группы $Pc2m$ привело к следующим результатам: $a_0 = 12.829$ (4), $b_0 = 8.335$ (2), $c_0 = 18.312$ (3) Å, $V_0 = 1958$ (2) Å³ при $Z = 4$.

Римкорольгит растворяется в холодной 10%-ной HCl. Химический состав минерала определен на электронно-зондовом микроанализаторе MS-46 Самеса с использованием в качестве эталонов диопсида (для Ca), целестина (Sr), барита (Ba), пироба (Mg), синтетического MnCO₃ (Mn) и фторапатита

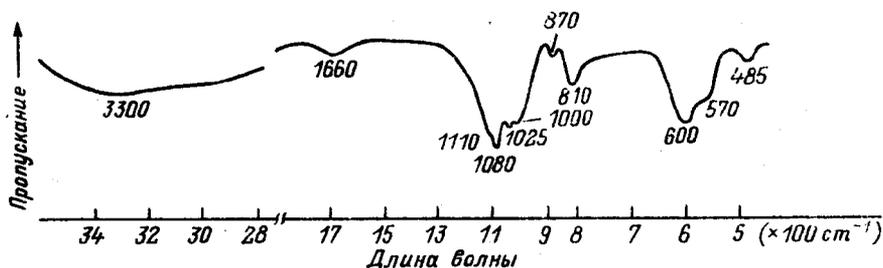


Рис. 2. ИК-спектр римкорольгита.

Fig. 2. IR-spectrum of rimkoroligite.

(Р). Другие элементы с атомным номером больше 11 не обнаружены. Отсутствие лития, бериллия, и бора подтверждено лазерным микроспектральным анализом, а отсутствие фтора — ион-селективным методом. ИК-спектр минерала не содержит полос поглощения CO_3^{2-} , HCO_3^- и NH_4^+ . Содержание H_2O в минерале определено методом Пенфильда из двух навесок по 15 мг и составляет $17.5 \pm 0.5\%$.

Средний химический состав римкорольгита (мас.%, голотипный образец) по данным двух микронзондовых анализов (в скобках — колебания): MgO 26.55 (26.3—26.8), MnO 1.55 (1.5—1.6), CaO 0.1 (0.1—0.1), SrO 1.8 (1.8—1.8), BaO 16.95 (17.3—16.6), P_2O_5 36.25 (36.2—36.3), H_2O 17.5, сумма 100.70. При кислородном коэффициенте $O = 16$ расчеты (по среднему из двух анализов) приводят к эмпирической формуле $(\text{Mg}_{5.05}\text{Mn}_{0.17}^{2+})_{5.22}(\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.13}\text{Ca}_{0.01})_{0.99}\text{P}_{3.92}\text{O}_{16} \cdot 7.45\text{H}_2\text{O}$.

Коэффициенты в формуле отличаются от целых чисел, по-видимому, из-за погрешностей анализов, обусловленных низкой стабильностью минерала под электронным пучком. Исходя из эмпирических данных можно предположить два варианта идеальной формулы римкорольгита: $\text{Mg}_5\text{Ba}(\text{PO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n может быть равным 7 или 8. При выборе окончательной формулы коэффициенты в эмпирическом варианте были приведены к целым числам с сохранением отношений элементов:



Расчеты плотности привели к следующим результатам:

	Дэксн	Дрентт	Дпо ф-ле	Гладстоуна-Дэйла
$n = 7$		2.58		2.73
$n = 8$	2.67	2.65		2.69

Поскольку вариант формулы с $8\text{H}_2\text{O}$ дает лучшую сходимость плотностей, он и был принят в качестве окончательного. Таким образом, идеальная формула римкорольгита $\text{Mg}_5\text{Ba}(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Термическое исследование римкорольгита включало только метод ДТА из-за недостаточного количества минерала. На кривой ДТА отмечается два эндотермических эффекта при 120 и 220 °С соответственно, отвечающие, очевидно, двухступенчатой дегидратации минерала. Слабый экзотермический эффект с максимумом при 690 °С вызван, вероятно, окислением Mn^{2+} .

В ИК-спектре минерала (рис. 2) присутствуют следующие полосы поглощения: 3300 см^{-1} (валентные колебания O—H), 1660 (деформационные колебания молекулярной H_2O), 1110, 1080, 1025, 1000, 870, 810 (валентные колебания ионов PO_4^{3-}), 600, 570, 485 и 435 см^{-1} — деформационные колебания ионов PO_4^{3-} (наиболее интенсивные полосы поглощения подчеркнуты). В спектре не регистрируются полосы поглощения в области $1200—1400 \text{ см}^{-1}$, что говорит об отсутствии в составе минерала ионов HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- .



Рис. 3. Гексагональная полиморфная модификация (?) римкорольгита.

РЭМ фото, увел. 150.

Fig. 3. Hexagonal polymorphous modification (?) of rimkorolgit.

Как отмечалось ранее, в образцах римкорольгита (кроме голотипного, 1989 г.) присутствует его диморф, по-видимому, гексагональной сингонии (рис. 3). Обе полиморфные модификации образуют тонкие синтаксические сростки, обнаруживаемые различными методами. В иммерсионных препаратах в сечениях, соответствующих (010) римкорольгита (ромбического), обнаруживается анизотропное ядро (собственно римкорольгит) и далее следует чередование изотропных и анизотропных зон. По этим данным индивиду рассматриваемых полиморфов ориентированы следующим образом: $[010]_{\text{ромб}} = [001]_{\text{гекс}}$. Содержание гексагонального полиморфа в сростках 15—20%. На

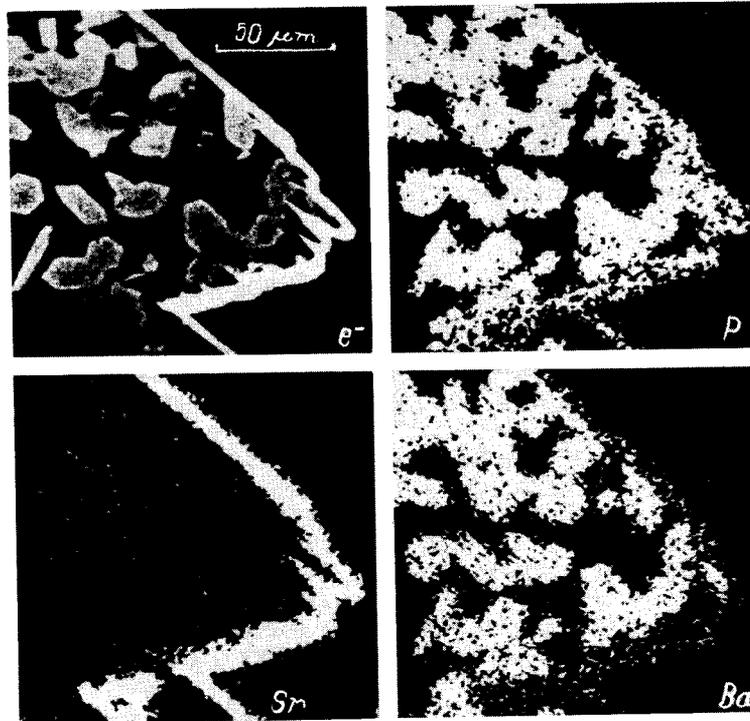


Рис. 4. Пластинчатая псевдоморфоза гексагональной формы римкорольгита по неизвестному фосфату.

В обратнорассеянных электронах e^- и в характеристическом излучении P, Sr и Ba. Белая кайма — стронциовитлокит, пластинчатые зерна — римкорольгит.

Fig. 4. Platy hexagonal pseudomorph of rimkorolgit upon an unknown phosphate. White rim — strontio whitlockite.

рентгенограммах вращения (по оси $[010]_{\text{ромб}}$) рассматриваемый полиморф проявляется дополнительными (к основной картине) отражениями с периодом 8.35 \AA , таким образом, $c_0 = 8.35 \text{ \AA}$. На дифрактограммах этому минералу соответствует отражение с $d = 9.72 \text{ \AA}$ ($I = 15-25$). Если исходить из параметров элементарной ячейки римкорольгита $a_0 = 12.829$ и $c_0 = 18.312$, то можно рассчитать возможный параметр $a_{\text{текс}} = a_0^2 + c_0^2 = 22.36 \text{ \AA}$ (или 11.18 \AA). При значении $a_{\text{текс}} = 22.36 \text{ \AA}$ вычисленная величина $d_{(200)_{\text{текс}}} = 9.68 \text{ \AA}$, что очень близко к экспериментальному значению $d = 9.72 \text{ \AA}$.

Сканирование синтаксических сростков под электронным зондом (картины в обратных электронах, рис. 4) показывает, что полиморфы несколько отличаются по химическому составу, однако количественные данные могут быть получены лишь в среднем по кристаллу из-за малой толщины зон (первые микроны).

Римкорольгит является низкотемпературным минералом, образовавшимся, вероятно, в результате изменения бобьерита. Взаимоотношения римкорольгита с сосуществующими фосфатами позволяют установить следующий эволюционный ряд минералообразования: ньюберит (?) \rightarrow бобьерит I \rightarrow римкорольгит \rightarrow бобьерит II \rightarrow стронциовитлокит.

Голотипный образец римкорольгита передан на хранение в Горный музей Санкт-Петербургского горного института и в музей кафедры минералогии Санкт-Петербургского университета.

Список литературы

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Том 2. Полутом 2. Селенаты, теллулаты, хроматы, фосфаты, арсенаты, ванадаты, молибдаты, вольфраматы. М.: ИЛ. 1954.

Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship III. Some general applications // *Canad. Miner.* 1979. Vol. 17. P. 71-76.

Поступила в редакцию
31 мая 1994 г.

УДК 549.761 : 551.217

© ЗВМО, № 1, 1995 г.
Proc.RMS, N 1, 1995

M. G. GORSKAYA, L. P. VERGASOVA, S. K. FILATOV,
D. V. ROLICH, V. V. ANANIEV

ALUMOKLYUCHEVSKITE, $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$, A NEW OXYSULPHATE OF K, Cu AND Al FROM VOLCANIC EXHALATIONS, KAMCHATKA, RUSSIA¹

М. Г. ГОРСКАЯ, Л. П. ВЕРГАСОВА, С. К. ФИЛАТОВ, Д. В. РОЛИЧ, В. В. АНАНЬЕВ.
АЛЮМОКЛЮЧЕВСКИТ, $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ — НОВЫЙ ОКСИСУЛЬФАТ К, Сu И Al ИЗ
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСГАЛЯЦИЙ КАМЧАТКИ, РОССИЯ

Alumoklyuchevskite $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ is an aluminium analogue of klyuchevskite $K_3C_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ (Vergasova e. a., 1989) compare to which the Fe^{3+} position is predominantly occupied by Al. Like klyuchevskite it was found in the volcanic exhalation products on the 2-nd cone of the Northern Breakthrough of the Main Tolbachik fracture eruption (1975-1976) (Main Tolbachik fracture eruption, 1984).

¹ The mineral is approved by the Commission on New Mineral and Mineral Names of the Mineralogical Society of Russia on December 25, 1992, by the Commission on New Mineral and Mineral Names of the International Mineralogical Association on May 26, 1993.